

13.5.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

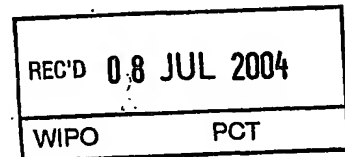
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 7 月 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 9 3 9 8 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 9 3 9 8 0]

出 願 人 味の素製油株式会社
Applicant(s):

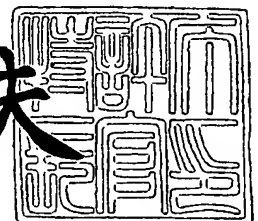


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 6 月 2 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 AB03012

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区大黒町 7 - 4 1 味の素製油株式会社内

【氏名】 森 修

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区大黒町 7 - 4 1 味の素製油株式会社内

【氏名】 田島 郁一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区大黒町 7 - 4 1 味の素製油株式会社内

【氏名】 松崎 成秀

【特許出願人】

【識別番号】 592016692

【氏名又は名称】 味の素製油株式会社

【代理人】

【識別番号】 100100181

【弁理士】

【氏名又は名称】 阿部 正博

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 053419

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0309895

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書**【発明の名称】** 長鎖高度不飽和脂肪酸を含む抗酸化油脂組成物**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 長鎖高度不飽和脂肪酸 1 重量部に対し、オレイン酸 3 ～ 9 重量部、リノール酸 5 ～ 15 重量部、及びリノレン酸 0.1 ～ 1.5 重量部の脂肪酸組成比率を持つ油脂組成物。

【請求項 2】 長鎖高度不飽和脂肪酸 1 重量部に対し、オレイン酸 3 ～ 7 重量部、リノール酸 6 ～ 10 重量部、及びリノレン酸 0.5 ～ 1.5 重量部の脂肪酸組成比率を持つ油脂組成物。

【請求項 3】 全脂肪酸組成に占める長鎖高度不飽和脂肪酸の割合が 3 ～ 7 重量%であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 記載の油脂組成物。

【請求項 4】 長鎖高度不飽和脂肪酸が EPA 及び／又は DHA である、請求項 1、2 又は 3 記載の油脂組成物。

【請求項 5】 酸化防止剤が添加されていないことを特徴とする、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の油脂組成物。

【請求項 6】 酸化防止剤を 0.005 ～ 0.02 重量%含む請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の油脂組成物。

【請求項 7】 5℃で液体状態であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の油脂組成物。

【請求項 8】 亜麻仁油、コーン油及び精製魚油から調製されたものであることを特徴とする、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の油脂組成物。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、長鎖高度不飽和脂肪酸、特に、EPA 及び／又は DHA を含む抗酸化油脂組成物、及びその調製方法等に関する。

【0002】**【従来の技術】**

エイコサペンタエン酸（以下、「EPA」と記載）及びドコサヘキサエン酸（

以下、「DHA」と記載)に代表される長鎖高度不飽和脂肪酸は様々な生理活性を有し、それらの機能性に関する研究が盛んに行なわれている。しかしながら、これらの長鎖高度不飽和脂肪酸は酸化しやすいという欠点があり、また、保存中にこれらの油脂特有の「戻り臭」と呼ばれる官能上好ましくない風味が発生するため、健康食品に代表されるゼラチンカプセルや缶詰等のみに応用範囲が限られていた。

【0003】

これまでに長鎖高度不飽和脂肪酸を高度に含有する油脂の変質の防止には抗酸化剤、酸化防止剤、抗酸化相乗剤を組み合わせる方法が示されている。

例として、特開平02-208390号公報にはリン脂質とトコフェロールを有効成分とする抗酸化剤組成物が示され、特開平02-55785号公報には茶抽出物とトコフェロール、L-アスコルビン酸エステル等を配合してなる抗酸化剤組成物が開示されている。

【0004】

更に、特開平05-140584号公報(特許第338075号：特許文献1)にはトコフェロール及びL-アスコルビン酸パルミチン酸エステル、更にレシチン混合物を添加することによる多価不飽和脂肪酸の戻り臭抑制の方法、特開平09-263784号公報(特許文献2)には δ -トコフェロール、及びそれとL-アスコルビン酸エステルを含む臭気の抑制された多価不飽和脂肪酸含有油脂、並びに、特開平11-299420号公報(特許文献3)にはオリーブ油、トコフェロール及びアスコルビン酸類が含有されたドコサヘキサエン酸含有油脂組成物が開示されている。

しかしながら、これら発明で得られる魚油の戻り臭に対する効果は一時的であり、持続力を有しない。

【0005】

一方、マスキング剤に関しても、特開平06-189717号公報に脂溶性ジンジャーフレーバーを用いる方法、特開平07-236418号公報にはシソ科、フトモモ科、クスノキ科香辛料抽出物を用いる方法、特開平08-239685号公報には南天の葉抽出エキスとビタミンCを用いた方法、及び特開平08-

2 7 5 7 2 8 号公報にはレモン油を用いた方法等、多種多用の抽出物を用いた方法が示されているが、抗酸化剤も含めてこれら製剤の油脂への添加は脱臭後の不活性ガス下で作業を行う必要性があり、濁りを生じることがある等、作業性、商品価値の問題があった。

【0 0 0 6】

更に、高度不飽和脂肪酸含有油脂の構造や物性を変化させることにより油脂自体の安定性を改善し食品に応用する方法として、特開平 0 6 - 2 8 7 5 9 3 号公報、特開平 0 7 - 3 0 8 1 5 3 号公報、及び特開平 0 8 - 2 6 9 4 4 7 号公報に固体脂や水素添加油脂等の酸化安定性の高い油脂と魚油のエステル交換技術が開示され、更に、特開平 0 7 - 2 1 6 3 8 3 号公報、特開平 0 7 - 2 6 4 9 8 5 号公報、特開平 0 7 - 2 6 8 3 8 5 号公報、及び特開平 0 7 - 2 7 4 8 2 6 号公報には魚油自体を微水添することによって酸化安定性を向上させる手法が開示されている。

【0 0 0 7】

このように、従来、E P A や D H A 等の長鎖高度不飽和脂肪酸の風味安定性を維持するには、酸化安定性の高い中鎖脂肪酸トリグリセリドや飽和、モノ飽和酸系油脂（例えば、パーム油など）とのエステル交換や魚油自体の微水添等、トリグリセリド 1 分子中の二重結合数の減少若しくは油脂組成物を構成する脂肪酸全体の 2 重結合数を減少させることが重要であると考えられていた。

しかしながら、これらの作業を行った場合、油脂は常温で固体となり使用できる食品や用途は限定されてしまうのみならず、魚油微水添を行ってしまった場合には E P A、D H A 自体が還元されてしまうため、生理活性も著しく低下する恐れがあった。

【0 0 0 8】

【特許文献 1】

特開平 0 5 - 1 4 0 5 8 4 号公報

【特許文献 2】

特開平 0 9 - 2 6 3 7 8 4 号公報

【特許文献 3】

特開平 11-299420 号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

従って、当該技術分野において、魚油の戻り臭を長期間防ぎ、しかも一般の調理にも問題無く用いることができる油脂組成物の開発が望まれていた。従って、本発明の目的はこのような油脂組成物を提供することである。

【0010】

本発明者は上記課題を解決すべく検討した結果、特定の抗酸化剤を用いることなく、あえて EPA 及び DHA 等の長鎖高度不飽和脂肪酸以外の酸化性の高い多価不飽和脂肪酸を積極的に一定量共存させ、特定の脂肪酸比に油脂を混合することによって、簡便に、しかも効果的に長期間魚臭（戻り臭）を抑制し、長期間保存しても官能上好ましい風味が維持されることを見出し、本発明を完成させた。

【0011】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明は、長鎖高度不飽和脂肪酸 1 重量部に対し、オレイン酸 3～9 重量部、好ましくは 3～7 重量部、リノール酸 5～15 重量部、好ましくは 6～10 重量部、及び、リノレン酸 0.1～1.5 重量部、好ましくは 0.5～1.5 重量部の脂肪酸組成比率を持つ油脂組成物に係る。本発明において「長鎖高度不飽和脂肪酸」とは、炭素数 20 以上かつ二重結合を 3 つ以上有する $n-3$ 系の脂肪酸を意味する。

このような特定の脂肪酸組成比率を満たす場合、風味安定性が高く、長期間保存しても官能上好ましい風味が維持される長鎖高度不飽和脂肪酸含有油脂組成物が得られる。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明の長鎖高度不飽和脂肪酸の代表的な例として、EPA 及び／又は DHA を挙げることが出来る。これら長鎖高度不飽和脂肪酸の由来に特に制限は無く、各種動植物、微生物、藻類から得られたものが市販されており、これら当業者には公知のものを適宜使用することができる。その中でも、特に魚油、特にカツオ

、マグロ由来のEPA及びDHA濃縮油（精製魚油）は純度とコストの点で好ましい。尚、本発明の油脂組成物には二種類以上の長鎖高度不飽和脂肪酸が含まれていても良い。

【0013】

本発明で使用するオレイン酸、リノール酸は当業者に公知な任意のものを使用することができる。これらは、通常、トリグリセリドの構成脂肪酸として様々な油脂に含まれている。この様な油脂の例として、コーン油、ヒマワリ油、紅花油、小麦胚芽油、等の植物油脂を挙げることができる。また、任意の2種以上植物油脂を適宜混合して使用することもできる。この中でも特にコーン油はコスト面、脂肪酸組成面両方の点で好ましい。

【0014】

本発明で使用するリノレン酸は当業者に公知な任意のものを使用することができる。これは、通常、トリグリセリドの構成脂肪酸として様々な油脂に含まれている。この様な油脂の例として、亜麻仁油、紫蘇油、菜種油、大豆油等の植物油脂が挙げることができる。この中でも特に、亜麻仁油が脂肪酸組成の点で好ましい。

【0015】

本発明の油脂組成物の調製方法に特に制限はない。例えば、上記に示した各油脂のいずれか一種から、又はそれらを適当に混合することによって調製することが出来る。特に、亜麻仁油、コーン油及び精製魚油から調製された油脂組成物が好適である。

また、油脂組成物中の全脂肪酸組成に占める長鎖高度不飽和脂肪酸の割合は3～7重量%であることが好ましい。即ち、これら長鎖高度不飽和脂肪酸が3重量%以下では十分な栄養機能効果が期待できず、逆に7重量%以上であると魚臭（戻り臭）の抑制効果が十分でなくなり、官能上好ましくない。

【0016】

本発明におけるEPA、DHA、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸の重量%は、「基準油脂分析試験法 参3. 2. 3-1996」に従い、ガスクロマトグラフ（GLC）分析法によるクロマトグラムピーク面積比に基づく百分率組成

比から算出した重量%を基準に規定した。

【0017】

既に記載したように、本発明の油脂組成物においては、各脂肪酸が所定の組成比率を満たすことによって、風味安定性が高く、長期間保存しても官能上好ましい風味が維持される、という効果が奏効される。従って、このような効果を得るために、本発明の油脂組成物に酸化防止剤を添加する必要は一切ない。しかしながら、油脂の酸化安定性の向上、加熱安定性の向上機能性付与の観点から、トコフェロール、アスコルビン酸エステル、ローズマリー抽出物、茶抽出物、甘草抽出物等の当業者に公知の酸化防止剤（抗酸化剤）や、クエン酸やリンゴ酸等の金属器キレート剤、グリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、レシチン等の乳化剤やシリコン等の消泡剤も適宜任意に添加することができる。酸化防止剤を添加する場合には、通常、0.005～0.2重量%が適当である。

尚、本発明の油脂組成物は、フライ調理を除く一般的な調理に広く使用することができる。

【0018】

油脂の酸化の経時変化を調べる目的等で過酸化物価（POV）が指標として用いられることがある。これは、油脂が空気中の酸素を取りこんで生成するヒドロパーオキシドをヨウ化カリウムと反応させ、遊離したヨウ素をチオ硫酸ソーダ溶液で滴定し、試料1kgに対するミリ等量数（単位：meq/kg）で表したものであるが、本発明においてはPOVと官能上好ましくない風味（戻り臭）との明確な相関がないことも特徴の一つである。そのため本発明の効果については油脂組成物中に含まれる各脂肪酸の配合と官能評価により判定する。

【0019】

本発明における「官能上好ましくない風味」とは、2, 4, 7-デカトリエンール等に代表されるような生臭い魚臭（戻り臭）のことであり、このような「官能上好ましくない風味」に関する評価は、本明細書中の実施例、比較例の官能評価法によって行うことができる。

【0020】

【実施例】

次に実施例及び比較例により本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。各実施例中、%は重量%を示す。

【0021】

(実施例 1、実施例 2、比較例 1、比較例 2、比較例 3、比較例 4)

ドコサヘキサン酸 (DHA) 26.7%、エイコサペンタエン酸 (EPA) 8.3% を含有する精製高ドコサヘキサエン酸含有魚油と、オレイン酸 28.8%、リノール酸 45.5% を含む精製コーン油、リノレン酸を 39.8% 含む精製亜麻仁油を用いて表 1 に示す割合に均一に混合した。

【0022】

(比較例 5)

ドコサヘキサン酸 (DHA) 26.7%、エイコサペンタエン酸 (EPA) 8.3% を含有する精製高ドコサヘキサエン酸含有魚油と、オレイン酸 77.4% を含む精製ハイオレイック紅花油、リノール酸 77.3% を含む精製紅花油、リノレン酸を 39.8% 含む精製亜麻仁油を用いて表 1 に示す割合に均一混合した。

【0023】

【表 1】

【表1】	比較例					実施例	
	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.1	No.2
配合比%	15.00	15.00	15.00	15.00	21.00	15.00	15.00
精製高DHA酸含有魚油	0.00	21.25	42.50	63.75	0.00	74.38	85.00
精製コーン油	85.00	63.75	42.50	21.25	3.95	10.63	0.00
精製亜麻仁油	0.00	0.00	0.00	0.00	15.80	0.00	0.00
精製ハイオレイック紅花油	0.00	0.00	0.00	0.00	59.25	0.00	0.00
精製紅花油	4.4	4.4	4.5	4.4	1.7	4.4	4.3
DHA	1.1	1.1	1.2	1.1	5.6	1.1	1.1
EPA	20.2	22.2	23.9	25.8	23.7	26.8	28.8
脂肪酸組成%	14.1	22.4	30.2	38.5	49.1	42.3	45.5
リノール酸	39.8	30.3	20.3	10.8	2.1	5.9	1.0
リノレン酸	1	1	1	1	1	1	1
EPA及び/又はDHA	3.7	4.0	4.2	4.7	3.2	4.8	5.3
EPAは、 及びDHA 1	2.6	4.0	5.3	7.0	6.7	7.6	8.3
重量に対して	7.2	5.5	3.6	2.0	0.3	1.1	0.2
の比							

【0024】

実施例 1 及び 2、比較例 1～5 に示した油脂組成物を内径 7.4 cm、深さ 3.7 cm の深型シャーレに 10 g 取り、開放状態で 60℃ オープンに保存し、臭気を官能検査により評価した。評価は表 2 に示した 5 段階評価（4 名のパネラー (n=4) による平均値）とした。

【0025】

【表 2】

評価点	評価基準
◎	ほぼ無味無臭のもの
○	僅かに魚臭(戻り臭)を感じるもの
△	明らかに魚臭(戻り臭)を感じるもの
×	強い変敗臭(強い戻り臭)を生じ、口に入れるのがはばかれるもの
×	刺激臭が生じ、食用には適さないもの

【0026】

評価結果を表3に示したが、EPA又は／及びDHAに対する脂肪酸組成重量比が条件を満たさない場合、戻り臭の抑制は顕著ではないことが判明した。また、全脂肪酸組成に占める割合が7%以上の場合、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸の重量比が適性であっても戻り臭の抑制効果は十分ではないことが判明した。

【0027】

【表 3】

サンプル	保存期間日数					
	0	2	4	6	8	10
比較例 No.1	◎	○	△	△	×	×
比較例 No.2	◎	○	△	△	×	×
比較例 No.3	◎	○	△	△	×	×
比較例 No.4	◎	◎	○	△	△	△
比較例 No.5	◎	△	×	×	×	×
実施例 No.1	◎	◎	◎	○	○	○
実施例 No.2	◎	◎	◎	○	○	○

【0028】

(実施例 5)

実施例 1 に記した油脂組成物に茶抽出抗酸化剤（三共（株）製サンフード油性）を窒素ガス存在下 60℃で 0.1% 添加し、完全に溶解させた。

【0029】

(実施例 6)

実施例 1 に記した油脂組成物にローズマリー抽出抗酸化剤（三菱化学（株）製 RM21B）を窒素ガス存在下 60℃で 0.01% 添加し、完全に溶解させた。

【0030】

実施例 5、6 に示した油脂組成物を内径 8.4 cm、深さ 3.7 cm の深型シャーレに 10 g 取り、開放状態で 60℃オープンに保存し、臭気を官能検査により評価した。評価は表 2 に示した 5 段階評価とした。

評価結果を表 4 に示した。抗酸化剤の添加による魚臭（戻り臭）の抑制効果は実施例 No. 1 と比べて顕著な差は認められず、官能上の悪影響を与えるものではない。また油脂酸化劣化を化学的指標で捉えた場合は、改善効果が十分期待できる。

【0031】

【表 4】

【表4】

サンプル	保存期間日数					
	0	2	4	6	8	10
実施例No.5	◎	◎	◎	○	○	○
実施例No.6	◎	◎	◎	◎	○	○

【0032】

【発明の効果】

本発明によって、特定の抗酸化剤を用いることなく、あえて EPA 及び DHA 等の長鎖高度不飽和脂肪酸以外の酸化性の高い多価不飽和脂肪酸を一定量共存させ、特定の脂肪酸比に油脂を混合することによって、簡便に、しかも効果的に長期間魚臭（戻り臭）を抑制し、長期間保存しても官能上好ましい風味が維持することが出来た。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 魚油の戻り臭を長期間防ぎ、しかも一般の調理にも問題無く用いることができる油脂組成物を提供すること。

【解決手段】 EPA及びDHA等の長鎖高度不飽和脂肪酸以外の酸化性の高い多価不飽和脂肪酸を積極的に一定量共存させ、特定の脂肪酸比に油脂を混合することによって得られる油脂組成物、即ち、長鎖高度不飽和脂肪酸1重量部に対し、オレイン酸3～9重量部、好ましくは3～7重量部、リノール酸5～15重量部、好ましくは6～10重量部、及び、リノレン酸0.1～1.5重量部、好ましくは0.5～1.5重量部の脂肪酸組成比率を持つ油脂組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-193980
受付番号	50301135897
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成15年 7月10日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 7月 9日

特願 2003-193980

出願人履歴情報

識別番号

[592016692]

1. 変更年月日
[変更理由]

2000年10月24日

名称変更

住所変更

住 所
氏 名

神奈川県横浜市鶴見区大黒町7番41号
味の素製油株式会社